

**COATING AGENT AND A METHOD FOR COATING THE SURFACE OF A SUBSTRATE****Publication number:** DE19954970**Publication date:** 2001-06-07**Inventor:** GRUBER THOMAS (DE); HOLDIK KARL (DE); KELLER ANJA (DE); SCHAEHL WOLFGANG (DE)**Applicant:** DAIMLER CHRYSLER AG (DE)**Classification:****- international:** B32B7/10; B29C41/30; B29C63/02; B32B7/06; B32B7/14; B32B7/10; B29C41/00; B29C63/02; B32B7/06; B32B7/14; (IPC1-7): B32B15/08; B32B5/18; B32B27/32; B32B27/36; B32B27/40**- European:** B29C63/02; B32B7/06**Application number:** DE19991054970 19991116**Priority number(s):** DE19991054970 19991116**Also published as:**

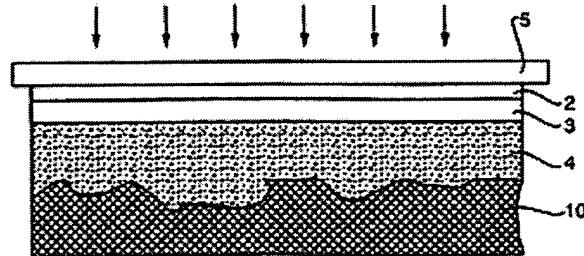
WO0136172 (A1)

EP1274552 (A0)

CA2389854 (A1)

**Report a data error here****Abstract of DE19954970**

The present invention relates to a coating agent for coating the surface of a substrate in the form of a foil which is provided with an upper cover layer, a middle chromophore layer and a lower carrier layer. According to the invention, the lower carrier layer is a free-flowing, hardenable adhesive and levelling layer for gluing the foil onto the surface of the substrate and for covering irregularities in the surface of the substrate. A flexible, hardenable cover layer is provided. The present invention also relates to a method for coating the surface of a substrate using such a coating agent.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Claims of DE19954970

Print

Copy

Contact Us

Close

## Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

1. Coating means in form of a foil, which exhibits an upper surface layer, a middle colorgiving layer and a lower carrier layer, to the coating of the surface of a substrate, by the fact characterized that the lower carrier layer is a fluid hardenable sticking and balance layer for sticking the foil on the surface of the metallic substrate and to the Kaschieren of irregularities in the surface of the metallic substrate and is intended a flexible, hardenable surface layer.
2. Coating means according to requirement 1, by the fact characterized that the lower sticking and balance layer exhibit a layer thickness of at least 0.150 mm, preferably at least 1 mm.
3. Coating means after one of the preceding requirements, by the fact characterized that the lower sticking and balance layer exhibit a tough-flowing consistency.
4. Coating means according to requirement 3, by the fact characterized that the lower sticking and balance layer exhibit a thixotropes characteristic profile.
5. Coating means after one of the preceding requirements, by the fact characterized that the lower sticking and balance layer are full-laminar, punctual or linienförmig implemented.
6. Coating means after one of the preceding requirements, by the fact characterized that the lower sticking and balance layer are manufactured on the basis of a thermally interlactable, humidity or photo-interlactable polymer.
7. Coating means according to requirement 6, by the fact characterized that the sticking and balance layer humidity exhibit, preferably water containing micro caps.
8. Coating means after one of the preceding requirements, by the fact characterized that the lower sticking and balance layer are manufactured on the basis of a PU or a mixture several PU.
9. Coating means after one of the preceding requirements, by the fact characterized that the lower sticking and balance layer are manufactured on the basis partial of an interlaced detention adhesive.
10. Coating means after one of the requirements 1 to 8, by the fact characterized that the lower sticking and balance layer consist of a foamed adhesive pool, foamed points of adhesive or a foamed adhesive strip.
11. Coating means after one of the preceding requirements, by the fact characterized that the upper surface layer is a interlactable, in particular thermally interlactable or photo-interlactable clear film of varnish.
12. Coating means after one of the preceding requirements, by the fact characterized that under the sticking and balance layer and/or over the upper surface layer a removable protective layer is attached.
13. Coating means after one of the preceding requirements, by the fact characterized that the lower protective layer is a paper foil and/or the upper protective layer a polyester foil or a polyolefin foil, in particular a polypropylene foil.
- ▲ top 14. Procedure for coating the surface of a substrate with a foil, which exhibits an upper surface layer, a middle colorgiving layer and a lower carrier layer, by the fact characterized that a coating means is used after one of the requirements 1 to 12.
15. Procedure according to requirement 14, by the fact characterized that the coating means is applied by rollers and/or blades on the surface of the substrate.
16. Procedure after one of the requirements 14 to 15, by the fact characterized that a coating means with a flexible upper surface layer from a interlactable, in particular thermally interlactable or photo-interlactable polymer is used and the upper surface layer after applying the coating means on the substrate is thermally interlaced or photo-interlaced.
17. Procedure after one of the requirements 14 to 16, by the fact characterized that on use of a coating means with a humidity-hardening lower sticking and balance layer the surface of the substrate before applying the coating means with a liquid, preferably water, is occupied.
18. Procedure according to requirement 17, by the fact characterized that the humidity, water, is preferably brought in the form of in the sticking and balance layer planned micro caps.
19. Procedure after one of the requirements 14 to 18, by the fact characterized that on use of a coating means with a thermally hardening lower sticking and balance layer the resulting group from substrate and coating means is heated.
20. Procedure according to requirement 19, by the fact characterized that a coating means with a flexible upper surface layer from a thermally interlactable polymer is used and the thermally hardening lower sticking and balance layer and the upper surface layer after applying the coating means on the substrate by heating the resulting group is at the same time interlaced.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

21. Procedure after one of the requirements 14 to 20, by the fact characterized that a coating means with an upper protective layer is used, which is only removed after applying the coating means on the substrate.
22. Procedure after one of the requirements 14 to 21, by the fact characterized that the coating means is applied on a surface, which unevenness up to 0.5 mm exhibits and/or which are provided with a corrosion protection layer.
23. Procedure after one of the requirements 14 to 22, by the fact characterized that the coating means is applied on a metallic substrate or a GRP components material substrate.
24. Use of a coating means after one of the requirements 1 to 13 or a procedure after one of the requirements 14 to 23 for the coating of a body or a body part for motor vehicles or for the coating of a construction unit, in particular a Wagenkastens, of course vehicles.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**Description of DE19954970****Print****COPY****Contact Us****Close**

## Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

The available invention concerns a coating means for the coating of the surface of a substrate, bspw. a body or a body part for motor vehicles or a construction unit, in particular a Wagenkastens, of course vehicles, in form of a foil, which exhibits an upper surface layer, a middle colorgiving layer and a lower carrier layer. Furthermore the available invention concerns a procedure for coating the surface of a substrate with a such coating means.

Such coating means are well-known. They serve for the coating of product surfaces, in particular as replacement for a lacquer finish.

The wet painting of substrates after previous gradening of the surfaces of the substrates with screeding compound is time, work and cost-intensively. Bspw. must body parts of motor vehicles on stealing or aluminum basis or construction units from GRP components materials after applying a corrosion protection layer be first gradened. A balance screeding compound in or is several times laid on, whereby after each laying on an intermediate cross section must be accomplished. Subsequently, in such a way smoothed surface must be pre-coated and be provided finally with a finish coating. The numerous manufacturing steps with different materials bring additional waiting periods to ventilating, drying and hardening with itself. The reconciliation of production-determined disturbances by joints such as welding seams, sharpening places or rivets cannot be automated. The procedure is sensitively to external influences, above all dust and causes emissions, bspw. of solvents. Therefore the process steps must be accomplished in separate plants.

The EP 0,352,298 B1 reveals a body skin and a procedure for its production. The body skin is made of plastic and with a foil is coated, which consists of a carrier layer, a pigment layer and a clear film of varnish. The laminate is heated up and preformed and inserted afterwards into an injection mold and behind-squirted with plastic, so that the finished body skin develops.

US 50 21 278 A describes a thermally ductile laminate from a carrier layer, a dye film and a protecting clear film of varnish. The laminate is heated up and preformed and up-formed on the substrate.

The EP 0,615,840 A1 concerns a coating foil for a metal container for beverages in form of a laminate, which regards from bottom to top a glue layer, a dye film, a polyester layer and a surface layer exhibits. The foil is drawn up with the glue layer on a flat sheet metal, which is then formed to a can.

These well-known foils and the procedures for applying on a metallic or a GRP components material substrate are complex and beyond that not in all cases for such substrates suitably, since it is usually missing at a glue layer, so that the foils must be melted on the substrate. The well-known foils are not also flexibly enough, so that they must be preformed, to be able in order on the substrate are applied.

It is therefore the task of the available invention, a coating means and a procedure of the o. g. Kind to make available, which permits short operating time, in relation to external influences is insensitive, if possible few emissions sets free and with an additional surface finish to be omitted can.

**▲ top**

The solution exists in a coating means with the characteristics of the requirement 1 as well as a procedure, with which this coating means is used. It is thus according to invention intended that the lower carrier layer is a fluid hardenable sticking and balance layer for sticking the foil on the surface of the substrate and to the Kaschieren of irregularities in the surface of the substrate and is intended a flexible, hardenable upper surface layer.

With the laying of a coloured decorative coating on by the fluid lower sticking and balance layer irregularities in the substrate surface are thus covered at the same time, whereby the coating resulting after applying the coating means exhibits a high stability due to the surface layer hardened then in relation to outside influences and loads.

The response time of the lower sticking and balance layer between the surface of the substrate and the colorgiving layer does not play a crucial role. It can amount to seconds, minutes, hours or days. This is secondarily, there the substrate in its final state is already present and thus also the surface and/or. the underground is sufficiently protected and because no further processing steps are more necessary, so that also with a longer response time delays in production cannot occur.

Since during the entire process no liquid materials must be processed, no unwanted emissions arise. The procedure according to invention can also parallel to other processing steps at the same substrate, thus bspw. parallel to another building procedure of a motor vehicle or a course vehicle to be accomplished, since it is insensitive in relation to immissions, in particular opposite dust. Is only one coating step necessary. Preforming of the coating means is not necessary. Apart from the net coating time no waiting periods fall bspw. by drying process or reaction of the coating materials on.

Favourable training further result from the Unteransprüchen. The reconciliation of irregularities in the surface of the substrate by the lower sticking and balance step succeeds then particularly simply, if this layer is preferably at least 1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

mm thick at least 0.150 mm, since sufficient fluid material is present, to form in order to fill out all recesses in the surface and a flat layer on the surface. In addition the lower sticking and balance layer exhibits a tough-flowing consistency, particularly preferably prefers a thixotropes characteristic profile. Such a layer is viscous enough, in order not to drip off from the coating means, but fluidly enough, in order to be able to adjust the irregularities in the surface of the substrate. Thixotrope layers are therefore well suitably, since they are to viscous normally firmly, itself under load, thus when drawing the coating means up on the substrate, but to liquefy and thus irregularities particularly well to adjust can.

The lower sticking and balance layer can be full-laminar, punctual or linienförmig implemented. It is not necessary to lay the lower layer on continuous on the middle colorgiving layer. An order of points of sticking or adhesive strips can be sufficient and saves material.

The lower sticking and balance layer are preferably manufactured on the basis of a thermally interlacable, humidity or photo-interlacable polymer. A polymer on the basis of a PU or a mixture of several PU is particularly suitable. The lower sticking and balance layer can bspw. also on the basis partial of an interlaced detention adhesive manufactured its. These are detention adhesives, which are interlaced in itself already (bspw. by ESH or UV hardening), which exhibits however still a tackness and a tough consistency, in order to ensure the necessary adhesion of the coating means on the substrate and the reconciliation of the irregularities on the surface of the substrate. Internal cross-linking is favourable, in order to obtain a better cohesive firmness of the adhesive, thereby bspw. a high layer thickness of the adhesive is representable, without it drips off from the coating means. In addition, the lower sticking and balance layer can consist of a foamed adhesive surface, foamed points of sticking or foamed tapes. Then the foam material takes over the balance function.

The upper surface layer preferably consists of a thermoplastic plastic matrix, which is completely hardened by warming up or by illuminating with UV light or electron beams or visible light. The hardening by precipitation of the upper surface layer to a preferably transparent protective layer effected only after application of the foil at the finished construction unit. The upper surface layer is thus preferably a interlacable, in particular thermally interlacable or photo-interlacable clear film of varnish, which is hard after hardening enough, in order to ensure a sufficient protection of the resulting coating from external influences.

Under the sticking and balance layer and/or over the upper surface layer of the coating means according to invention a removable protective layer can be attached, which protects the outside layers of the coating means against damages with storage, transport and, in case of the upper surface layer, with the application on the substrate. Here is the lower protective layer prefers a paper foil and/or the upper protective layer a polyester foil or a polyolefin, in particular a polypropylene foil.

With the procedure according to invention using the coating means according to invention this can be applied by rollers and/or blades on the surface. Preferably a coating means with a flexible upper surface layer from a interlacable, in particular thermally interlacable or photo-interlacable polymer is used and the upper surface layer after applying the coating means on the substrate is thermally interlaced or photo-interlaced.

In the case of use of a coating means with a humidity-hardening lower sticking and balance layer the surface of the substrate before applying the coating means with a liquid, preferably water, is occupied, bspw. sprayed. However if a coating means with a thermally hardening lower sticking and balance layer is used, the resulting group from substrate and coating means can be heated, in order to let the sticking and balance layer harden. At the same time in this case it is advisable to use a coating means with a flexible upper surface layer from a thermally interlacable polymer and to interlace the thermally hardening lower sticking and balance layer and the upper surface layer after applying the coating means on the substrate by heating the resulting group (either by warmth or by radiation, depending upon nature of the upper surface layer).

In order to protect the upper surface layer against damages, a coating means with an upper protective layer is preferred, which is only removed after applying the coating means on the substrate.

The coating means according to invention can bspw. depending upon thickness of the lower sticking and balance layer on a surface one applies, which exhibits unevenness of 0.5 mm and more and/or which are provided with a corrosion protection layer.

The coating means according to invention is suitable in particular for coating metallic or GRP components material substrates, bspw. Bodies or body parts of motor vehicles or construction units, in particular Wagenkästen, of course vehicles.

In the following a remark example of the available invention is more near described on the basis the attached designs. Show:

Fig. 1 a schematic representation of the structure of a coating means according to invention;

Fig. 2 a schematic representation of the coating means and the substrate before the coating;

Fig. 3 a schematic representation of the finished group from coating means and substrate after the coating.

Fig. 1 shows schematically a sectional view of a remark example of the coating means according to invention 1. The coating means 1 consists of at least three functional layers: an upper surface layer 2, a middle colorgiving layer 3 and a lower sticking and balance layer 4. The upper surface layer 2 is flexible and to a hard protective layer, preferably to a transparent clear film of varnish hardenable. The middle colorgiving layer 3 is formed for dyed PU, preferably from dyed thermoplastics, in particular which do not require additional hardening. The layer thickness should amount to about 20 to 100  $\mu$ m. The selection becomes after compatibility and adhesion with the sticking and balance layer and/or met with the upper surface layer 3, mechanical and thermal characteristics and compatibility with coloring materials and pigments, with which the plastic is to be dyed. The lower sticking and balance layer consists of a suitable adhesive like a detention adhesive, a fusion adhesive, a 1K system or a light-activatable adhesive or foamed adhesive surfaces, points of sticking or tapes. The function of the sticking and balance layer 4 corresponds for instance to the assumption of

THIS PAGE BLANK (USPTO)

mechanical characteristics of the filler with a normal Kfz lacquer finish. The selection of the material takes place after compatibility and adhesion with the color giving layer and/or with the substrate material as well as mechanical and thermal characteristics and can take place on basis of marketable materials. In particular humidity or thermally interlaceable PU systems is suitable. The layer thickness should amount to at least 150  $\mu\text{m}$ . Particularly preferentially layer thicknesses of 500  $\mu\text{m}$  and more are, in particular from 1 mm and more.

Furthermore a protective plastic film can be intended by approximately 100  $\mu\text{m}$  5, preferably from polyester, with a layer thickness, which protects the upper surface layer 2 with storage, transport and application of the coating means 1 on the substrate against mechanical damages. It preferably concerns rigid reading table a material, that with the use of application techniques such as rollers or blades o. such. as surface balance layer works, so that no rolling and Schleifspuren are stamped into the foil. The protective plastic film 5 is removable after the application of the coating means 1 on the substrate of the upper surface layer 2.

Finally a temporary protective layer can be intended 6 on the lower sticking and balance layer 4 for the protection of the adhesive, which is taken off before the application of the coating means 1 on the substrate.

In detail the following materials are applicable for the layers 2, 3, and 4:

When thermoplastic components of the color giving layer 3 know polymethyl metacrylates (PMMA), Polybutylmethacrylate (PBMA), PU (PURE), polyethylene terephthalates (PETP), Polybutyleneterephthalate (PBTP), polyvinylidene fluorides (PVDF), polyvinyl chlorides (PVC), polyester (PES), polyolefins (PE, PP), PP (Pa), polycarbonates (PC), acrylonitrile butadiene styrene polymers (ABS), Acrylstryolacrylnitrilcopolymer (ASP) and Acrylnitriletylenpropylendienstryolcopolymer (A-EPDM) are used, whereby halogenous-free polymers are preferred. As pigments and coloring materials are applicable inorganic or organic coloring materials, inorganic, organic or metallic pigments, Mica Effektpigmente, interference pigments, Perl pigments and liquidcrystalline polymers.

When materials for the upper surface layer 3 in form of a transparent, radiate-hardenable clear film of varnish knows in particular a polymerizable bonding agent or a mixture from a thermoplastic plastic with a polymerizable bonding agent is used, whereby the bonding agent is polymerizable by both methods either radical or kationisch or. Depending upon reaction mechanism suitable hardening catalysts (photo initiators) are added to the mixture.

The radical polymerizable bonding agents are usually simply or several times ethylenisch ungesättige connections. Are of special importance several times insatiated bonding agents, since these contribute to the cross-linking of the reaction system into insoluble products. Are used radical polymerizable aliphatic urethane acrylates, Polyetheracrylate, polyester acrylates, epoxy acrylates or acrylierte ISO cyanogen urates or mixtures from two or several of these connecting classes.

Examples of simply insatiated connections are acrylates, Methacrylate of univalent alcohols, acrylic acid derivatives (methyl, ethyl, Butyl, Isooctyl, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, ethyl or methyl acrylate as well as Vinyl and allyl connections such as vinyl acetate, Vinylstearat and allyl acetate.

Examples of several times insatiated connections are acrylates and Methacrylate of Polyolen such as Ethylenglykoldiacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykol diacrylat, Butandiol-1,4-diacrylat, Butadiol-1,3-dimethacrylat, Neopentylglykoldiacrylat, Trimethylolpropandi (meth) acrylate, Trimethylolethane (meth) acrylate, Glycerin those and - tri acrylates, Pentaerythrit those/trichloroethylene-tetraacrylate or - methacrylate, Dipentaerythritol/tetra/penta/hexaacrylate and/or - methacrylate, Diacrylate and Dimethacrylate of 1,4-Cyclohexandiol, 1,4 - Dimehtylolcyclohexan, Polyethylenglycolen or of Oligoestern or Oligourethanen, silicone-modified acrylates and Methacrylate, the-/trichloroethylene-/tetraacrylate and - methacrylate of trichloroethylene (2 - hydroxyethyl) - ISO cyanogen urates as well as (Meth) acrylates of polyvinyl alcohol and copolymers of butadiene or Isopren.

The insatiated bonding agents can be used as mixture as well as individual substances.

As photo initiators come bspw. Benzoin, Benzil, Benzophenon, the Benzoinalkylenether, ester of Phenylglyoxylsäure, alpha - Trichloracetophenon, alpha - Diethoxyacetophenon, alpha - Hydroxyacetophenone, Benzildimethylketal, Methylbenzoylformate, 1-Benzoylcyclohexan, alpha - Aminoacetophenone, D, L Camphorquinone, 2,2-Diethoxyacetophenone, n Methylidethanolamine, 4-Benzoyl-4' methylidiphenylsulfide, Isopropylthioxanthone, Ethyl-4-dimethylaminobenzoate, n Methylidethanolamine, 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ketone, to (2,4,6-trimethylbenzoyl) - phosphinoxid, 2-Methyl-1 [4 - (methylthio) phenyl] - 2-morpholinopropanone-1, 2-Hydroxy-2 methyl-1-phenyl-propan-1-one, to (2,6-dimethoxybenzoyl) - 2.4.4 - trimethylphenylphosphinoxide, 1 [4 (2-Hydroxyethoxy) - phenyl] - 2 - hydroxy-2-methyl-1-propan-1-one, [2-hydroxy-2-methyl-1 [4 (1 - methylvinyl) phenyl] - propanone, 2.4.6 - Trimethylbenzoylphenylphosphinsäureethylester, Diphenyl (2.4.6 - trimethylbenzoyl) phosphinoxid in question.

The photo initiators can be added both and individual component and in mixtures to the bonding agents.

As adhesives detension adhesives are applicable, whereby also thermally after-hardening systems can be used. The polymers applied on the middle color giving layer 3 possess a certain tackness (so-called as not hardenable, very viscous liquids. ?Tack?) and are connected by a contact pressure with the surface of the substrate. The thermally after-hardening systems are later networked. The processing temperature usually lies between 10 and 40 DEG C.

Furthermore reactive fusion adhesives can be used, which tie by cooling off and partial crystallization of the backbone polymers. This system humidity can be stopped by additive of further reactive components or thermally interlacing. With humidity-hardening 1K systems are preferential PU systems. The hardening reaction is only set with admission by sufficient humidity on. The humidity is made available by moistening the surface of the substrate before the application of the coating means 1. During the processing a relative air humidity of 40% should be present.

In order to obtain a sufficient Durchhärtung with high layer thickness, the humidity, preferably water, knows microencapsulates to be used. By the application of the coating means on the surface the caps are destroyed and to set the humidity freely. The cap material remains as filler in the sticking and balance layer 4. Adhesives gives it microencapsulated bspw. as epoxy resins, acrylates, polyesters and PU.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

With thermally hardenable 1K systems the activation of the hardener is made by the temperature. The hardener lies before blocked or as solid in the resin forwards.

Finally 1K systems are conceivable, with which the reactive component microencapsulates in the resin is present. During the application of the coating means 1 the caps are destroyed and the reactive component is set free, so that the hardening by precipitation reaction can start.

Photo-interlacable adhesives are particularly preferential, since these exhibit and fast before-harden a middle to high adhesive strength and elasticity. The ultimate strength (Dunkelreaktion) can be achieved only after hours or days. The photo initiator disintegrates to light, into a connection, by the effect of radiation, preferably which releases a polymerization. This runs after completion of the incident light radiation and in light-turned away places further off (Dunkelreaktion).

The sticking and balance layer 4 can be present also as foamed adhesive surface, tapes or points of sticking. The sticking surfaces form and the tape core a unit from the same adhesive polymer. The polymer is present both and pure viscoelastic adhesive and and tape core in foamed and closed cellular structure. The polymer is able to flow due to its viscoelastic characteristics into surface roughnesses and increases thus the effective surface and thus the peeling resistance.

Additionally the coating means 1 both in each layer and in individual layers further materials can be slammed shut, be used like them in foils usually, bspw. Additives such as stabilizers (Antioxidantien, light-protective (UV adsorbent, NECK), metal the activators, Thiosynergisten), Verarbeitungshilfsmittel, process aid, thixotropy-determine and antifoaming agents. Furthermore can be added fillers, fibers, lubricants, Antistatika, softeners and flame protection means.

The material for the hardenable upper surface layer 2 from thermoplastic plastics and bonding agents can be won in actually well-known way by extruding. The thermoplastic plastics are melted in extrusion. Bonding agent, hardener and if necessary. Aggregates are mixed and metered to the melted thermoplastic plastics in extrusion. Is received a reactive mixture, which results in granulates, powder or foil form.

The relationship between bonding agents, hardeners and aggregates on the one hand and thermoplastic plastics on the other hand amounts to 1: 1 to 1: 5, preferably however particularly 1: 3.

The upper surface layer 2 is coextrudiert with the colorgiving middle layer 3 and the lower sticking and balance layer 4 in a processing step to a Mehrschichtfolie. The reactive radiate-hardenable mixture from thermoplastic plastic, bonding agents, hardeners and if necessary. Can be represented to aggregates as transparent foil in layer thicknesses of 15-100  $\mu\text{m}$  and bspw. with UV light to be hardened. The initiation of the polymerization in the transparent layer preferably takes place by means of UV emitters as bspw. Mercury low pressure, - medium pressure or - high-pressure lamps, xenon lamps, argon lamps, metal halide lamps, lightning discharge lamps, laser beams or electron beams (ESH). The wavelength for the hardening by precipitation with UV-VIS-light amounts to preferably 200-600  $\text{Nm}$ .

The lower surface of the resulting foil can be coated also separately with the adhesive, whereby also points of sticking or adhesive strips can be laid on. The foamed adhesive surfaces, adhesive strip or points of sticking are laid on likewise separately.

The following examples show, how the procedure in the detail can be implemented. Therein parts parts by weight and per cent weight percentage mean, so far not differently indicated.

#### Example 1

A photoactive mixture sits down together by mixing:

##### EMI15.1

This mixture becomes during a continuous process into a melt of polymethyl metacrylate Lucryl G55 or Lucryl G87e (company BASF) proportions:

##### EMI15.2

Hardening by precipitation conditions under UV light: 2\*2-3 m/min; 120 W/cm

In the remark example PMMA Lucryl 55 was selected as thermoplastic plastic for the colorgiving layer, since this is identical to the thermoplastic components of the clear surface layer and therefore the best adhesion and compatibility exhibits. In addition pigments and coloring materials can with approx. 220 DEG C into the melt trained become easy.

Furthermore in the remark example metallic pigments were used (aluminium-Flakes PCR 501 of the companies Kind of hitting a corner, a pulvriges nonleaving pigment, which are coated with  $\text{SiO}_2$  and a Teilchengrößenverteilung from 10 to 60  $\mu\text{m}$  possesses) or a red metal gloss pigment (mica Flakes Iridion TM 504 of the companies Merck, a pulvriger alpha- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -beschichteter mica with a Teilchengrößenverteilung from 10 to 60  $\mu\text{m}$ ).

#### Example 2

##### EMI16.1

This mixture becomes during a continuous process into a melt of thermoplastic PU KU-1-8602 or KU-2 8602 (companies Bavarian) proportions:

##### EMI16.2

Hardening by precipitation conditions under UV light: 2\*2-4 m/min; 120 W/cm

The Fig. 2 and 3 illustrates the function of the sticking and balance layer 4 with the Applizieren of the coating means 1 on a substrate 10. The coating means 1 can be applied on roughly prepared surfaces with unevenness to 0.5 mm or

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

more as well as on temporarily corrosion proof surfaces 11, which bspw. with 2K-EP-Metallgrund of the Lankwitzer paint factory are coated. After the cut of the coating means 1 and taking the protective plastic film 6 off from the lower sticking and balance layer 4 the coating means 1 becomes by means of rollers and/or if necessary. wide blades on the surface 11 of the metallic substrate 10 firmly pressed in slightly. The fluid adhesive of the lower sticking and balance layer 4 is distributed thereby over the unevenness 12 in the surface 11 of the substrate 10. The rigid protective plastic film 5 supports the laminar even and even distribution of the adhesive. If the desired parallelism is reached, the protective plastic film 5 from the upper surface layer 2 can be removed. Subsequently, the upper surface layer 2 is hardened by means of radiation or heating up and thus the resistant to friction final state is reached. The surface 11 of the substrate 10 is thus coated. The response time of the adhesive can amount to quite also hours or days. This plays however no role, since the surface is already 11 in its final state and is protected sufficiently thus against external influences, so that the substrate 10 can be processed without waiting period further.

In case of a damp-hardening sticking and balance layer 4 the surface 11 of the substrate 10 before the application of the coating means 1 is preferably occupied with a thin water film, bspw. sprayed.

If 4 thermally interlacing systems are used such as PU systems as sticking and balance layer, whose reaction temperature should be preferentially with approximately 50 to 70 DEG C, then the necessary thermal threshold value is applied by the heating of the entire layer federation after the application of the coating means 1, either by heating up with thermally hardening upper surface layers 2 or by radiation with photo-interlaceable upper surface layers 2. Investigations showed that by the processing, bspw. 2\*2-3 m/min; 120 W/cm, sufficient thermal heating to approx. 2 mm of depth one reaches.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ **Offenlegungsschrift**

⑯ **DE 199 54 970 A 1**

⑯ Int. Cl.<sup>7</sup>:

**B 32 B 15/08**

B 32 B 27/40

B 32 B 27/36

B 32 B 27/32

B 32 B 5/18

⑯ Aktenzeichen: 199 54 970.2

⑯ Anmeldetag: 16. 11. 1999

⑯ Offenlegungstag: 7. 6. 2001

**DE 199 54 970 A 1**

⑯ Anmelder:

DaimlerChrysler AG, 70567 Stuttgart, DE

⑯ Erfinder:

Gruber, Thomas, Dr., 89231 Neu-Ulm, DE; Holdik, Karl, Dr., 89081 Ulm, DE; Keller, Anja, Dipl.-Ing., 71126 Gäufelden, DE; Schähl, Wolfgang, Dr., 16761 Hennigsdorf, DE

⑯ Entgegenhaltungen:

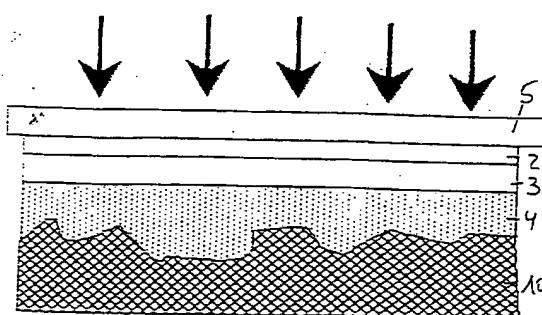
DE	197 01 594 A1
DE	38 17 479 A1
US	50 21 278
EP	03 52 298 B1
EP	06 15 840 A1

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Beschichtungsmittel zur Beschichtung der Oberfläche eines Substrates und Verfahren zur Beschichtung der Oberfläche eines Substrates

⑯ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Beschichtungsmittel zur Beschichtung der Oberfläche eines Substrats in Form einer Folie, welche eine obere Deckschicht, eine mittlere farbgebende Schicht und eine untere Trägerschicht aufweist. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, daß die untere Trägerschicht eine fließfähige härtbare Klebefolie und Ausgleichsschicht zum Kleben der Folie auf die Oberfläche des Substrats und zum Kaschieren von Unregelmäßigkeiten in der Oberfläche des Substrats ist und eine flexible, aushärtbare Deckschicht vorgesehen ist. Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zum Beschichten der Oberfläche des Substrats unter Verwendung eines derartigen Beschichtungsmittels.



**DE 199 54 970 A 1**

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Beschichtungsmittel zur Beschichtung der Oberfläche eines Substrates, bspw. einer Karosserie oder einem Karosserieteil für Kraftfahrzeuge oder eines Bauteils, insbesondere eines Wagenkastens, von Bahnfahrzeugen, in Form einer Folie, welche eine obere Deckschicht, eine mittlere farbgebende Schicht und eine untere Trägerschicht aufweist. Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zum Beschichten der Oberfläche eines Substrates mit einem derartigen Beschichtungsmittel.

Derartige Beschichtungsmittel sind bekannt. Sie dienen zur Beschichtung von Produktoberflächen, insbesondere als Ersatz für eine Lackierung.

10 Das Naßlackieren von Substraten nach vorherigem Einebnen der Oberflächen der Substrate mit Spachtelmasse ist zeit-, arbeits- und kostenintensiv. Bspw. müssen Karosserieteile von Kraftfahrzeugen auf Stahl- oder Aluminiumbasis oder Bauteile aus Faserverbundwerkstoffen nach dem Aufbringen einer Korrosionsschutzschicht zunächst eingeebnet werden. Dabei wird eine Ausgleichsspachtelmasse ein- oder mehrmals aufgetragen, wobei nach jedem Auftragen ein Zwi-schenschliff durchgeführt werden muß. Anschließend muß die so geglättete Oberfläche vorlackiert und anschließend mit einem Decklack versehen werden. Die zahlreichen Fertigungsschritte mit verschiedenen Materialien bringen zusätzliche Wartezeiten zum Ablüften, Trocknen und Härteln mit sich. Der Ausgleich herstellungsbedingter Störungen durch Fügestellen wie Schweißnähte, Schleifstellen oder Nieten kann nicht automatisiert werden. Das Verfahren ist empfindlich gegen äußere Einflüsse, vor allem Staub und verursacht Emissionen, bspw. von Lösemitteln. Daher müssen die Verfahrensschritte in separaten Anlagen durchgeführt werden.

15 20 Die EP 0 352 298 B1 offenbart eine Karosseriebeplankung und ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Die Karosseriebeplankung ist aus Kunststoff und wird mit einer Folie beschichtet, die aus einer Trägerschicht, einer Pigmentschicht und einer Klarlackschicht besteht. Das Laminat wird erhitzt und vorgeformt und anschließend in eine Spritzgußform eingelegt und mit Kunststoff hintspritzt, so daß die fertige Karosseriebeplankung entsteht.

Die US 50 21 278 A beschreibt ein thermisch verformbares Laminat aus einer Trägerschicht, einer Farbschicht und ei-25 ner schützenden Klarlackschicht. Das Laminat wird erhitzt und vorgeformt und auf das Substrat aufgeformt.

Die EP 0 615 840 A1 betrifft eine Beschichtungsfolie für einen Metallbehälter für Getränke in Form eines Laminats, das von unten nach oben betrachtet eine Klebeschicht, eine Farbschicht, eine Polyesterbeschichtung und eine Deckschicht aufweist. Die Folie wird mit der Klebeschicht auf ein flaches Blech aufgezogen, welches dann zu einer Kanne geformt wird.

Diese bekannten Folien und die Verfahren zum Aufbringen auf ein metallisches oder Faserverbundwerkstoff-Substrat 30 sind aufwendig und darüber hinaus nicht in allen Fällen für derartige Substrate geeignet, da es meist an einer Klebe-schicht fehlt, so daß die Folien auf das Substrat aufgeschmolzen werden müssen. Die bekannten Folien sind auch nicht flexibel genug, so daß sie vorgeformt werden müssen, um auf das Substrat aufgebracht werden zu können.

35 Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Beschichtungsmittel und ein Verfahren der o. g. Art bereit-zustellen, welches kurze Bearbeitungszeiten erlaubt, unempfindlich gegenüber äußeren Einflüssen ist, möglichst wenig Emissionen freisetzt und bei dem ein zusätzliches Oberflächenfinish wegfallen kann.

Die Lösung besteht in einem Beschichtungsmittel mit den Merkmalen des Anspruchs 1 sowie einem Verfahren, bei dem dieses Beschichtungsmittel verwendet wird. Erfindungsgemäß ist also vorgesehen, daß die untere Trägerschicht eine fließfähige härtbare Klebe- und Ausgleichsschicht zum Kleben der Folie auf die Oberfläche des Substrats und zum Kaschieren von Unregelmäßigkeiten in der Oberfläche des Substrats ist und eine flexible, aushärtbare obere Deckschicht 40 vorgesehen ist.

Es werden somit mit dem Auftragen einer farblich dekorativen Beschichtung durch die fließfähige untere Klebe- und Ausgleichsschicht gleichzeitig Unregelmäßigkeiten in der Substratoberfläche kaschiert, wobei die nach dem Aufbringen des Beschichtungsmittels resultierende Beschichtung aufgrund der dann ausgehärteten Deckschicht eine hohe Beständig- 45 keit gegenüber äußeren Einflüssen und Belastungen aufweist.

Die Reaktionszeit der unteren Klebe- und Ausgleichsschicht zwischen der Oberfläche des Substrats und der farbge-benden Schicht spielt keine entscheidende Rolle. Sie kann Sekunden, Minuten, Stunden oder Tage betragen. Dies ist zweitragig, da das Substrat bereits in seinem Endzustand vorliegt und somit auch die Oberfläche bzw. der Untergrund hinreichend geschützt ist und weil keine weiteren Verarbeitungsschritte mehr nötig sind, so daß auch bei einer längeren Reaktionszeit Verzögerungen in der Produktion nicht auftreten können.

50 55 Da während des gesamten Prozesses keine flüssigen Materialien verarbeitet werden müssen, treten keine unerwünsch-ten Emissionen auf. Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch parallel zu anderen Verarbeitungsschritten am gleichen Substrat, also bspw. parallel zu einem anderen Bauvorgang eines Kraftfahrzeugs oder Bahnfahrzeugs durchgeführt werden, da es unempfindlich gegenüber Immissionen, insbesondere gegenüber Staub ist. Es ist nur ein Beschichtungsschritt nötig. Ein Vorformen des Beschichtungsmittels ist nicht erforderlich. Abgesehen von der Netto-Beschichtungszeit fallen keine Wartezeiten bspw. durch Trocknung oder Reaktion der Beschichtungsmaterialien an.

60 65 Vorteilhafte Weiterbildungen ergeben sich aus den Unteransprüchen. Der Ausgleich von Unregelmäßigkeiten in der Oberfläche des Substrats durch die untere Klebe- und Ausgleichsschicht gelingt dann besonders einfach, wenn diese Schicht mindestens 0,150 mm, vorzugsweise mindestens 1 mm dick ist, da genügend fließfähiges Material vorhanden ist, um sämtliche Vertiefungen in der Oberfläche auszufüllen und eine plane Schicht auf der Oberfläche zu bilden. Dazu weist die untere Klebe- und Ausgleichsschicht vorzugsweise eine zähfließende Konsistenz, besonders bevorzugt ein thixotropes Eigenschaftsprofil auf. Eine solche Schicht ist zähflüssig genug, um nicht vom Beschichtungsmittel abzutropfen, aber fließfähig genug, um die Unregelmäßigkeiten in der Oberfläche des Substrats ausgleichen zu können. Thixotrope Schichten sind deswegen gut geeignet, da sie normalerweise fest bis zähflüssig sind, sich unter Belastung, also beim Aufziehen des Beschichtungsmittels auf das Substrat, aber verflüssigen und somit Unregelmäßigkeiten besonders gut ausgleichen können.

Die untere Klebe- und Ausgleichsschicht kann vollflächig, punktuell oder linienförmig ausgeführt sein. Es ist nicht notwendig, die untere Schicht durchgehend auf die mittlere farbgebende Schicht aufzutragen. Ein Auftrag von Klebe-punkten oder Klebestreifen kann genügen und erspart Material.

# DE 199 54 970 A 1

Die untere Klebe- und Ausgleichsschicht ist vorzugsweise auf der Basis eines thermisch vernetzbaren, feuchtigkeits- oder photovernetzbaren Polymers hergestellt. Besonders geeignet ist ein Polymer auf der Basis eines Polyurethans oder einer Mischung mehrerer Polyurethane. Die untere Klebe- und Ausgleichsschicht kann bspw. auch auf der Basis eines teilweise vernetzten Haftklebstoffes hergestellt sein. Dies sind Haftklebstoffe, die zwar bereits in sich vernetzt sind (bspw. durch ESH- oder UV-Härtung), die jedoch immer noch eine Klebrigkeit und eine zähe Konsistenz aufweisen, um die nötige Haftung des Beschichtungsmittels auf dem Substrat und den Ausgleich der Unregelmäßigkeiten auf der Oberfläche des Substrats zu gewährleisten. Die interne Vernetzung ist vorteilhaft, um eine bessere kohäsive Festigkeit des Klebstoffs zu erzielen, damit bspw. eine hohe Schichtdicke des Klebstoffs darstellbar ist, ohne daß er vom Beschichtungsmittel abtropft. Die untere Klebe- und Ausgleichsschicht kann aber auch aus einer geschäumten Klebefläche, geschäumten Klebepunkten oder geschäumten Klebebändern bestehen. Dann übernimmt der Schaumstoff die Ausgleichsfunktion.

Die obere Deckschicht besteht vorzugsweise aus einer thermoplastischen Kunststoffmatrix, welche durch Erwärmen oder durch Bestrahlen mit UV-Licht oder Elektronenstrahlen oder sichtbarem Licht vollständig ausgehärtet wird. Die Aushärtung der oberen Deckschicht zu einer vorzugsweise transparenten Schutzschicht erfolgt erst nach Applikation der Folie am fertigen Bauteil. Die obere Deckschicht ist also vorzugsweise eine vernetzbare, insbesondere thermisch vernetzbare oder photovernetzbare Klarlackschicht, die nach dem Aushärten hart genug ist, um einen ausreichenden Schutz der resultierenden Beschichtung vor äußeren Einflüssen zu gewährleisten.

Unter der Klebe- und Ausgleichsschicht und/oder über der oberen Deckschicht des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels kann eine abziehbare Schutzschicht angebracht sein, welche die äußeren Schichten des Beschichtungsmittels vor Beschädigungen bei Lagerung, Transport und, im Falle der oberen Deckschicht, bei der Applikation auf das Substrat schützt. Hierbei ist die untere Schutzschicht bevorzugt eine Papierfolie und/oder die obere Schutzschicht eine Polyesterfolie oder eine Polyolefin-, insbesondere eine Polypropylenfolie.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren unter Verwendung des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels kann dieses durch Walzen und/oder Rakeln auf die Oberfläche aufgebracht werden. Vorzugsweise wird ein Beschichtungsmittel mit einer flexiblen oberen Deckschicht aus einem vernetzbaren, insbesondere thermisch vernetzbaren oder photovernetzbaren Polymer verwendet und die obere Deckschicht nach dem Aufbringen des Beschichtungsmittels auf das Substrat thermisch vernetzt oder photovernetzt.

Bei Verwendung eines Beschichtungsmittels mit einer feuchtigkeitshärtenden unteren Klebe- und Ausgleichsschicht wird die Oberfläche des Substrats vor dem Aufbringen des Beschichtungsmittels mit einer Flüssigkeit, vorzugsweise Wasser, belegt, bspw. besprüht. Wird hingegen ein Beschichtungsmittel mit einer thermisch härtenden unteren Klebe- und Ausgleichsschicht verwendet, kann der resultierende Verbund aus Substrat und Beschichtungsmittel aufgeheizt werden, um die Klebe- und Ausgleichsschicht aushärten zu lassen. In diesem Fall empfiehlt es sich, ein Beschichtungsmittel mit einer flexiblen oberen Deckschicht aus einem thermisch vernetzbaren Polymer zu verwenden und die thermisch härtende untere Klebe- und Ausgleichsschicht und die obere Deckschicht nach dem Aufbringen des Beschichtungsmittels auf das Substrat durch Aufheizen des resultierenden Verbundes (entweder durch Wärme oder durch Strahlung, je nach Natur der oberen Deckschicht) gleichzeitig zu vernetzen.

Um die obere Deckschicht vor Beschädigungen zu schützen, wird ein Beschichtungsmittel mit einer oberen Schutzschicht bevorzugt, welche erst nach dem Aufbringen des Beschichtungsmittels auf das Substrat entfernt wird.

Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel kann bspw. je nach Dicke der unteren Klebe- und Ausgleichsschicht auf eine Oberfläche aufgebracht wird, welche Unebenheiten von 0,5 mm und mehr aufweist und/oder welche mit einer Korrosionsschutzschicht versehen ist.

Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel eignet sich insbesondere zum Beschichten von metallischen oder Faserverbundwerkstoff-Substraten, bspw. Karosserien oder Karosserieteilen von Kraftfahrzeugen oder Bauteilen, insbesondere Wagenkästen, von Bahnfahrzeugen.

Im Folgenden wird ein Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung anhand der beigefügten Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 eine schematische Darstellung des Aufbaus eines erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels;

Fig. 2 eine schematische Darstellung des Beschichtungsmittels und des Substrats vor der Beschichtung;

Fig. 3 eine schematische Darstellung des fertigen Verbunds aus Beschichtungsmittel und Substrat nach der Beschichtung.

Fig. 1 zeigt schematisch eine Schnittdarstellung eines Ausführungsbeispiels des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels 1. Das Beschichtungsmittel 1 setzt sich aus mindestens drei funktionellen Schichten zusammen: einer oberen Deckschicht 2, einer mittleren farbgebenden Schicht 3 und einer unteren Klebe- und Ausgleichsschicht 4. Die obere Deckschicht 2 ist flexibel und zu einer harten Schutzschicht, vorzugsweise zu einer transparenten Klarlackschicht aushärtbar. Die mittlere farbgebende Schicht 3 wird vorzugsweise aus eingefärbten Thermoplasten, insbesondere eingefärbtem Polyurethan, gebildet, die keiner zusätzlichen Härtung bedürfen. Die Schichtdicke sollte etwa 20 bis 100 µm betragen. Die Auswahl wird nach Verträglichkeit und Haftung mit der Klebe- und Ausgleichsschicht bzw. mit der oberen Deckschicht 3, mechanischen und thermischen Eigenschaften und Verträglichkeit mit Farbstoffen und Pigmenten, mit denen der Kunststoff eingefärbt werden soll, getroffen. Die untere Klebe- und Ausgleichsschicht besteht aus einem geeigneten Klebstoff wie einem Haftklebstoff, einem Schmelzklebstoff, einem 1K-System oder einem lichtaktivierbaren Klebstoff oder geschäumten Klebeflächen, Klebepunkten oder Klebebändern. Die Funktion der Klebe- und Ausgleichsschicht 4 entspricht etwa der Übernahme von mechanischen Eigenschaften des Füllers bei einer normalen Kfz-Lackierung. Die Auswahl des Materials erfolgt nach Verträglichkeit und Haftung mit der farbgebenden Schicht bzw. mit dem Substratwerkstoff sowie mechanischen und thermischen Eigenschaften und kann auf Basis marktgängiger Werkstoffe erfolgen. Geeignet sind insbesondere feuchtigkeits- oder thermisch vernetzbare Polyurethansysteme. Die Schichtdicke sollte mindestens 150 µm betragen. Besonders bevorzugt sind Schichtdicken von 500 µm und mehr, insbesondere von 1 mm und mehr.

Ferner kann eine Schutzfolie 5, vorzugsweise aus Polyester, mit einer Schichtdicke von etwa 100 µm vorgesehen sein,

# DE 199 54 970 A 1

welche die obere Deckschicht 2 bei Lagerung, Transport und Applikation des Beschichtungsmittels 1 auf das Substrat vor mechanischen Beschädigungen schützt. Es handelt sich vorzugsweise um ein steifelastisches Material, das bei der Anwendung von Applikationstechniken wie Walzen oder Rakeln o. dgl. als Flächenausgleichsschicht wirkt, so daß keine Walz- und Schleifspuren in die Folie eingeprägt werden. Die Schutzfolie 5 ist nach der Applikation des Beschichtungsmittels 1 auf das Substrat von der oberen Deckschicht 2 abziehbar.

5 Schließlich kann eine temporäre Schutzschicht 6 auf der unteren Klebe- und Ausgleichsschicht 4 zum Schutz der Klebemasse vorgesehen sein, die vor der Applikation des Beschichtungsmittels 1 auf das Substrat abgezogen wird.

Im einzelnen kommen folgende Werkstoffe für die Schichten 2, 3, und 4 in Frage:

Als thermoplastische Komponenten der farbgebenden Schicht 3 können Polymethylmethacrylate (PMMA), Polybutylmethacrylate (PBMA), Polyurethane (PUR), Polyethylenterephthalate (PETP), Polybutylenterephthalate (PBTP), Polyvinylidenfluoride (PVDF), Polyvinylchloride (PVC), Polyester (PES), Polyolefine (PE, PP), Polyamide (PA), Polycarbonate (PC), Acrylnitrilbutadienstyrolpolymere (ABS), Acrylstryolacrylnitrilcopolymere (ASA) und Acrylnitrilethylen-propylendienstyrolcopolymere (A-EPDM) verwendet werden, wobei halogenfreie Polymere bevorzugt werden. Als Pigmente und Farbstoffe kommen anorganische oder organische Farbstoffe, anorganische, organische oder metallische Pigmente, Mica-Effektpigmente, Interferenzpigmente, Perlpigmente und flüssigkristalline Polymere in Frage.

10 Als Materialien für die obere Deckschicht 3 in Form einer transparenten, strahlenhärtbaren Klarlackschicht kann insbesondere ein polymerisierbares Bindemittel oder eine Mischung aus einem thermoplastischen Kunststoff mit einem polymerisierbaren Bindemittel verwendet werden, wobei das Bindemittel entweder radikalisch oder kationisch oder durch beide Methoden polymerisierbar ist. Je nach Reaktionsmechanismus werden dem Gemisch geeignete Härtungskatalysatoren (Photoinitiatoren) zugesetzt.

15 Die radikalisch polymerisierbaren Bindemittel sind in der Regel einfach oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Verbindungen. Von besonderer Bedeutung sind mehrfach ungesättigte Bindemittel, da diese zur Vernetzung des Reaktionssystems in unlösliche Produkte beitragen. Verwendet werden radikalisch polymerisierbare aliphatische Urethanacrylate, Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, Epoxidacrylate oder acrylierte Isocyanurate oder Mischungen aus zwei oder mehreren dieser Verbindungsklassen.

20 Beispiele für einfach ungesättigte Verbindungen sind Acrylate, Methacrylate von einwertigen Alkoholen, Acrylsäure-derivate (Methyl-, Ethyl-, Butyl-, Isooctyl-, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Ethyl- oder Methylacrylat sowie Vinyl- und Allylverbindungen wie Vinylacetat, Vinylstearat und Allylacetat.

25 Beispiele für mehrfach ungesättigte Verbindungen sind Acrylate und Methacrylate von Polyolen wie Ethylenglykol-

30 diacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykol-diacrylat, Butandiol-1,4-diacrylat, Butadiol-1,3-dimethacrylat, Neopentylglykoldiacrylat, Trimethylolpropandi(meth)acrylat, Trimethylethan-di(meth)acrylat, Glycerin-di- und -triacrylate, Pentaerythrit-di-/-tri-/-tetraacrylate oder -methacrylate, Dipentaerythritol-/-tetra-/-penta-/-hexaacrylate bzw. -methacrylate, Diacrylate und Dimethacrylate von 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Dimethylolcyclohexan, Polyethylenglycolen oder von Oligoestern oder Oligourethanen, siliconmodifizierte Acrylate und Methacrylate, Di-/-tri-/-tetraacrylate und -methacrylate von Tris-(2-hydroxyethyl)-iscyanuraten sowie (Meth)acrylate von Polyvinylalkohol und Copolymerisate von Butadien oder Isopren.

35 Die ungesättigten Bindemittel können als Gemisch sowie als einzelne Substanzen verwendet werden.

Als Photoinitiatoren kommen bspw. Benzoin, Benzil, Benzophenon, die Benzoinalkylene, Ester von Phenylglyox-

40 ylsäure,  $\alpha$ -Trichloracetophenon,  $\alpha$ -Dietoxyacetophenon,  $\alpha$ -Hydroxyacetophenone, Benzidimethylketal, Methylbenzoyleformate, 1-Benzoylcyclohexanon,  $\alpha$ -Aminoacetophenone, D,L-Camphorquinone, 2,2-Dietoxyacetophenone, N-Methyldiethanolamine, 4-Benzoyl-4'-methylidiphenylsulfide, Isopropylthioxanthone, Ethyl-4-dimethylaminobenzoate, N-Methyldiethanolamine, 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ketone, Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphinoxid, 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropanone-1, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one, Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylphenylphosphinoxide, 1-[4-(2-Hydroxyethoxy)-phenyl]-2-hydroxy-2-methyl-1-propan-1-one, [2-hydroxy-2-methyl-1-[4-(1-methylvinyl)phenyl]-propanone, 2,4,6-Trimethylbenzoylphenylphosphinsäureethylester, Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid in Frage.

45 Die Photoinitiatoren können sowohl als Einzelkomponente als auch in Mischungen den Bindemitteln zugesetzt werden.

50 Als Klebstoffe kommen Haftklebstoffe in Frage, wobei auch thermisch nachhärtende Systeme zum Einsatz kommen können. Die auf die mittlere farbgebende Schicht 3 aufgebrachten Polymere besitzen als nicht härtbare, hochviskose Flüssigkeiten eine bestimmte Klebrigkeit (sog. "Tack") und werden durch einen Anpreßdruck mit der Oberfläche des Substrats verbunden. Die thermisch nachhärtenden Systeme werden nachträglich miteinander vernetzt. Die Verarbeitungstemperatur liegt in der Regel zwischen 10 und 40°C.

55 Ferner können reaktive Schmelzklebstoffe zum Einsatz kommen, die durch Erkalten und teilweise Kristallisation der Rückgratpolymere abbinden. Durch Zusatz weiterer reaktiver Komponenten kann dieses System feuchtigkeits- oder thermisch vernetzend eingestellt werden. Bei feuchtigkeitshärtenden 1K-Systemen sind Polyurethansysteme bevorzugt. Die Härtungsreaktion wird erst bei Zutritt von ausreichender Feuchtigkeit in Gang gesetzt. Die Feuchtigkeit wird durch Befeuchten der Oberfläche des Substrats vor der Applikation des Beschichtungsmittels 1 bereitgestellt. Bei der Verarbeitung sollte eine relative Luftfeuchtigkeit von 40% vorhanden sein.

60 Um eine ausreichende Durchhärtung bei hoher Schichtdicke zu erzielen, kann die Feuchtigkeit, vorzugsweise Wasser, mikroverkapselt eingesetzt werden. Durch die Applikation des Beschichtungsmittels auf die Oberfläche werden die Kapseln zerstört und setzen die Feuchtigkeit frei. Das Kapselmaterial verbleibt als Füllstoff in der Klebe- und Ausgleichsschicht 4. Mikroverkapselte Klebstoffe gibt es bspw. als Epoxidharze, Acrylate, Polyester und Polyurethane.

65 Bei thermisch aushärtbaren 1K-Systemen erfolgt die Aktivierung des Härters über die Temperatur. Der Härter liegt vorher blockiert oder als Feststoff im Harz vor.

Schließlich sind 1K-Systeme denkbar, bei denen die reaktive Komponente mikroverkapselt im Harz vorliegt. Während der Applikation des Beschichtungsmittels 1 werden die Kapseln zerstört und die reaktive Komponente freigesetzt, so daß die Aushärtungsreaktion starten kann.

# DE 199 54 970 A 1

Besonders bevorzugt sind photovernetzbare Klebstoffe, da diese eine mittlere bis hohe Klebfestigkeit und Elastizität aufweisen und schnell vorhärten. Die Endfestigkeit (Dunkelreaktion) kann erst nach Stunden oder Tagen erreicht werden. Der Photoinitiator zerfällt durch die Einwirkung von Strahlung, vorzugsweise Licht, in eine Verbindung, die eine Polymerisation auslöst. Diese läuft nach Beendigung der Lichteinstrahlung und an lichtabgewandten Stellen weiter ab (Dunkelreaktion).

Die Klebe- und Ausgleichsschicht 4 kann auch als geschäumte Klebefläche, Klebebänder oder Klebepunkte vorliegen. Dabei bilden die klebenden Oberflächen und der Klebebandkern eine Einheit aus demselben Klebstoffpolymer. Das Polymer liegt sowohl als reiner viskoelastischer Klebstoff als auch als Klebebandkern in geschäumter und geschlossen-zelliger Struktur vor. Das Polymer vermag aufgrund seiner viskoelastischen Eigenschaften in die Oberflächenrauheiten zu fließen und erhöht somit die wirksame Oberfläche und damit den Schälwiderstand.

Zusätzlich können dem Beschichtungsmittel 1 sowohl in jeder Schicht als auch in einzelnen Schichten weitere Stoffe zugeschlagen werden, wie sie in Folien üblicherweise angewandt werden, bspw. Additive wie Stabilisatoren (Antioxidantien, Lichtschutzmittel (UV-Adsorber, HALS), Metalldesaktivatoren, Thiosynergisten), Verarbeitungshilfsmittel, Verlaufshilfsmittel, Thixo-tropiermittel und Entschäumer. Ferner können Füllstoffe, Fasern, Gleitmittel, Antistatika, Weichmacher und Flammenschutzmittel zugesetzt werden.

Das Material für die aushärtbare obere Deckschicht 2 aus thermoplastischen Kunststoffen und Bindemitteln kann auf an sich bekannte Weise durch Extrusion gewonnen werden. Die thermoplastischen Kunststoffe werden im Extruder aufgeschmolzen. Bindemittel, Härter und ggf. Zuschlagstoffe werden gemischt und zu den geschmolzenen thermoplastischen Kunststoffen im Extruder zudosiert. Erhalten wird eine reaktive Mischung, die in Granulat, Pulver oder Folienform anfällt.

Das Verhältnis zwischen Bindemitteln, Härtern und Zuschlagstoffen einerseits und thermoplastischen Kunststoffen andererseits beträgt 1 : 1 bis 1 : 5, vorzugsweise jedoch besonders 1 : 3.

Die obere Deckschicht 2 wird mit der fargebenden mittleren Schicht 3 und der unteren Klebe- und Ausgleichsschicht 4 in einem Arbeitsgang zu einer Mehrschichtfolie coextrudiert. Die reaktive strahlenhärtbare Mischung aus thermoplastischem Kunststoff, Bindemitteln, Härtern und ggf. Zuschlagstoffen kann als transparente Folie in Schichtdicken von 15–100 µm dargestellt werden und bspw. mit UV-Licht ausgehärtet werden. Die Initiierung der Polymerisation in der transparenten Schicht erfolgt vorzugsweise mittels UV-Strahlern wie bspw. Quecksilberniederdruck-, -mitteldruck- oder -hochdrucklampen, Xenonlampen, Argonlampen, Metallhalogenidlampen, Blitzentladungslampen, Laserstrahlen oder Elektronenstrahlen (ESH). Die Wellenlänge für die Aushärtung mit UV/VIS-Licht beträgt vorzugsweise 200–600 nm.

Die Unterseite der resultierenden Folie kann auch separat mit dem Klebstoff beschichtet werden, wobei auch Klebefpunkte oder Klebestreifen aufgetragen werden können. Die geschäumten Klebeflächen, Klebestreifen oder Klebepunkte werden ebenfalls separat aufgetragen.

Die folgenden Beispiele zeigen, wie das Verfahren im Detail ausgeführt werden kann. Darin bedeuten Teile Gewichtsteile und Prozente Gewichtsprozente, soweit nicht anders angegeben.

## Beispiel 1

Eine photoaktive Mischung setzt sich zusammen durch Mischen von:

Material	%	
Ebecryl 40	23	Alkoxyliertes PETIA (UCB)
Ebecryl IRR 264	41- 45,2	Triacrylat eines Tris-(2-hydroxyethyl)-isocyanurat (UCB)
Ebecryl 1290	11	Aliphatisches UR-Ac (UCB)
Ebecryl 5129	11	Aliphatisches UR-Ac (UCB)
Ebecryl 350	5	Silicondiacrylat (UCB)
Tinuvin 292	1	HALS-Additiv (Ciba SC)
Tinuvin 400	1	UV-Adsorber (Ciba SC)
Irgacure 184	6	Photoinitiator (Ciba SC)
Lucirin TPO	1	Photoinitiator (BASF)

Diese Mischung wird in einem kontinuierlichen Prozess in eine Schmelze von Polymethylmethacrylat Lucryl G55 oder Lucryl G87e (Fa. BASF) dosiert:

Material	Teile
Lucryl G55	3
Mischung Bsp.1	1

5 Aushärtungsbedingungen unter UV-Licht: 2\*2-3 m/min; 120 W/cm

10 Im Ausführungsbeispiel wurde PMMA Lucryl 55 als thermoplastischer Kunststoff für die fargebende Schicht gewählt, da dieses mit den thermoplastischen Komponenten der klaren Deckschicht identisch ist und daher die beste Haf-  
tung und Verträglichkeit aufweist. Außerdem können Pigmente und Farbstoffe bei ca. 220°C leicht in die Schmelze ein-  
gearbeitet werden.

15 Im Ausführungsbeispiel wurden ferner metallische Pigmente verwendet (Al-Flakes PCR 501 der Fa. Eckart, ein pulv-  
riges nonleaving-Pigment, das mit  $\text{SiO}_2$  beschichtet ist und eine Teilchengrößenverteilung von 10 bis 60  $\mu\text{m}$  besitzt) oder  
ein rotes Metallglanzpigment (Glimmer-Flakes Iridin® 504 der Fa. Merck, ein pulvriger  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -beschichteter Glim-  
mer mit einer Teilchengrößenverteilung von 10 bis 60  $\mu\text{m}$ ).

## Beispiel 2

Material	%	
Ebecryl 2000	43	Aliphatisches UR-Ac (UCB)
Ebecryl IRR 264	25,5	aliphatisches Triacrylat eines UR- Ac in HDDA (UCB)
Lucirin TPO-L	0,5	Photoinitiator (BASF)
CGI 184	3	Photoinitiator (Ciba SC)
Tinuvin 292	2	HALS-Additiv (Ciba SC)
Tinuvin 400	2	UV-Adsorber (Ciba SC)
SR 9003	7	Propoxyliertes Neopentylglycol- diacrylat (Cray-Valley)
Ebecryl 350	2	Silicondiacrylat (UCB)
CN 965	10	Aliphatisches UR-Ac (Cray-Valley)
SR 344	5	Polyethylenglycoldiacrylat (Cray- Valley)

50 Diese Mischung wird in einem kontinuierlichen Prozess in eine Schmelze von thermoplastischem Polyurethan KU-1-  
8602 oder KU-2-8602 (Fa. Bayer) dosiert:

Material	Teile
KU-2-8602	3
Mischung Bsp.2	1

55 Aushärtungsbedingungen unter UV-Licht: 2\*2-4 m/min; 120 W/cm

60 Die Fig. 2 und 3 illustrieren die Funktion der Klebe- und Ausgleichsschicht 4 beim Applizieren des Beschichtungs-  
mittels 1 auf ein Substrat 10. Das Beschichtungsmittel 1 kann auf grob vorbereitete Oberflächen mit Unebenheiten bis  
0,5 mm oder mehr sowie auf temporär korrosionsgeschützte Oberflächen 11 aufgebracht werden, welche bspw. mit 2K-  
EP-Metallgrund der Lankwitzer Lackfabrik beschichtet sind. Nach dem Zuschnitt des Beschichtungsmittels 1 und dem  
Abziehen der Schutzfolie 6 von der unteren Klebe- und Ausgleichsschicht 4 wird das Beschichtungsmittel 1 mittels Wal-  
zen und/oder ggf. großflächigem Rakeln auf der Oberfläche 11 des metallischen Substrats 10 fest angedrückt. Die fließ-  
fähige Klebemasse der unteren Klebe- und Ausgleichsschicht 4 wird dabei über die Unebenheiten 12 in der Oberfläche  
11 des Substrats 10 verteilt. Dabei unterstützt die steife Schutzfolie 5 die flächig gleichmäßige und ebene Verteilung der  
Klebemasse. Ist die gewünschte Ebenheit erreicht, kann die Schutzfolie 5 von der oberen Deckschicht 2 entfernt werden.  
Anschließend wird die obere Deckschicht 2 mittels Strahlung oder Erwärmung gehärtet und damit der abriebfeste End-  
zustand erreicht. Die Oberfläche 11 des Substrats 10 ist somit fertig beschichtet. Die Reaktionszeit der Klebemasse kann

# DE 199 54 970 A 1

durchaus auch Stunden oder Tage betragen. Dies spielt jedoch keine Rolle, da die Oberfläche **11** bereits in ihrem Endzustand ist und dadurch hinreichend vor äußeren Einflüssen geschützt ist, so daß das Substrat **10** ohne Wartezeit weiter verarbeitet werden kann.

Im Falle einer feuchthärtenden Klebe- und Ausgleichsschicht **4** wird die Oberfläche **11** des Substrats **10** vor der Applikation des Beschichtungsmittels **1** vorzugsweise mit einem dünnen Wasserfilm belegt, bspw. besprüht. 5

Kommen als Klebe- und Ausgleichsschicht **4** thermisch vernetzende Systeme wie Polyurethansysteme zum Einsatz, deren Reaktionstemperatur bevorzugt bei etwa 50 bis 70°C liegen sollte, so wird der notwendige thermische Schwellwert durch die Aufheizung des gesamten Schichtverbandes nach der Applikation des Beschichtungsmittels **1** aufgebracht, und zwar entweder durch Erwärmung bei thermisch härtenden oberen Deckschichten **2** oder durch Strahlung bei photovernetzbaren oberen Deckschichten **2**. Untersuchungen zeigten, daß durch die Prozeßführung, bspw. 2\*2-3 m/min; 10 120 W/cm, genügend thermisches Aufheizen bis ca. 2 mm Tiefe erreicht wird.

## Patentansprüche

1. Beschichtungsmittel in Form einer Folie, welche eine obere Deckschicht, eine mittlere farbgebende Schicht und eine untere Trägerschicht aufweist, zur Beschichtung der Oberfläche eines Substrates, dadurch gekennzeichnet, daß die untere Trägerschicht eine fließfähige härtbare Klebe- und Ausgleichsschicht zum Kleben der Folie auf die Oberfläche des metallischen Substrats und zum Kaschieren von Unregelmäßigkeiten in der Oberfläche des metallischen Substrats ist und eine flexible, aushärtbare Deckschicht vorgesehen ist. 15
2. Beschichtungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die untere Klebe- und Ausgleichsschicht eine Schichtdicke von mindestens 0,150 mm, vorzugsweise mindestens 1 mm aufweist. 20
3. Beschichtungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die untere Klebe- und Ausgleichsschicht eine zähfließende Konsistenz aufweist. 25
4. Beschichtungsmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die untere Klebe- und Ausgleichsschicht ein thixotropes Eigenschaftsprofil aufweist. 30
5. Beschichtungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die untere Klebe- und Ausgleichsschicht vollflächig, punktuell oder linienförmig ausgeführt ist. 35
6. Beschichtungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die untere Klebe- und Ausgleichsschicht auf der Basis eines thermisch vernetzbaren, feuchtigkeits- oder photovernetzbaren Polymers hergestellt ist. 40
7. Beschichtungsmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Klebe- und Ausgleichsschicht Feuchtigkeit, vorzugsweise Wasser enthaltende Mikrokapseln aufweist. 45
8. Beschichtungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die untere Klebe- und Ausgleichsschicht auf der Basis eines Polyurethans oder einer Mischung mehrere Polyurethane hergestellt ist. 50
9. Beschichtungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die untere Klebe- und Ausgleichsschicht auf der Basis eines teilweise vernetzten Haftklebstoffes hergestellt ist. 55
10. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die untere Klebe- und Ausgleichsschicht aus einer geschäumten Klebstofffläche, geschäumten Klebstoffpunkten oder geschäumten Klebstoffstreifen besteht. 60
11. Beschichtungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die obere Deckschicht eine vernetzbare, insbesondere thermisch vernetzbare oder photovernetzbare Klarlackschicht ist. 65
12. Beschichtungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß unter der Klebe- und Ausgleichsschicht und/oder über der oberen Deckschicht eine abziehbare Schutzschicht angebracht ist. 70
13. Beschichtungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die untere Schutzschicht eine Papierfolie und/oder die obere Schutzschicht eine Polyesterfolie oder eine Polyoleinfolie, insbesondere eine Polypropylenfolie ist. 75
14. Verfahren zum Beschichten der Oberfläche eines Substrates mit einer Folie, welche eine obere Deckschicht, eine mittlere farbgebende Schicht und eine untere Trägerschicht aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß ein Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12 verwendet wird. 80
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmittel durch Walzen und/oder Rakeln auf die Oberfläche des Substrats aufgebracht wird. 85
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß ein Beschichtungsmittel mit einer flexiblen oberen Deckschicht aus einem vernetzbaren, insbesondere thermisch vernetzbaren oder photovernetzbaren Polymer verwendet wird und die obere Deckschicht nach dem Aufbringen des Beschichtungsmittels auf das Substrat thermisch vernetzt oder photovernetzt wird. 90
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung eines Beschichtungsmittels mit einer feuchtigkeitshärtenden unteren Klebe- und Ausgleichsschicht die Oberfläche des Substrats vor dem Aufbringen des Beschichtungsmittels mit einer Flüssigkeit, vorzugsweise Wasser, belegt wird. 95
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Feuchtigkeit, vorzugsweise Wasser, in Form von in der Klebe- und Ausgleichsschicht vorgesehenen Mikrokapseln eingebracht wird. 100
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung eines Beschichtungsmittels mit einer thermisch härtenden unteren Klebe- und Ausgleichsschicht der resultierende Verbund aus Substrat und Beschichtungsmittel aufgeheizt wird. 105
20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß ein Beschichtungsmittel mit einer flexiblen oberen Deckschicht aus einem thermisch vernetzbaren Polymer verwendet wird und die thermisch härtende untere Klebe- und Ausgleichsschicht und die obere Deckschicht nach dem Aufbringen des Beschichtungsmittels auf das Substrat durch Aufheizen des resultierenden Verbundes gleichzeitig vernetzt werden. 110
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß ein Beschichtungsmittel mit einer

# DE 199 54 970 A 1

oberen Schutzschicht verwendet wird, welche erst nach dem Aufbringen des Beschichtungsmittels auf das Substrat entfernt wird.

5 22. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmittel auf eine Oberfläche aufgebracht wird, welche Unebenheiten bis zu 0,5 mm aufweist und/oder welche mit einer Korrosionsschutzschicht versehen ist.

10 23. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmittel auf ein metallisches Substrat oder ein Faserverbundwerkstoff-Substrat aufgebracht wird.

10 24. Verwendung eines Beschichtungsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 13 oder eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 14 bis 23 zur Beschichtung einer Karosserie oder eines Karosserieteiles für Kraftfahrzeuge oder zur Beschichtung eines Bauteiles, insbesondere eines Wagenkastens, von Bahnfahrzeugen.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

15

20

25

30

35

40

45

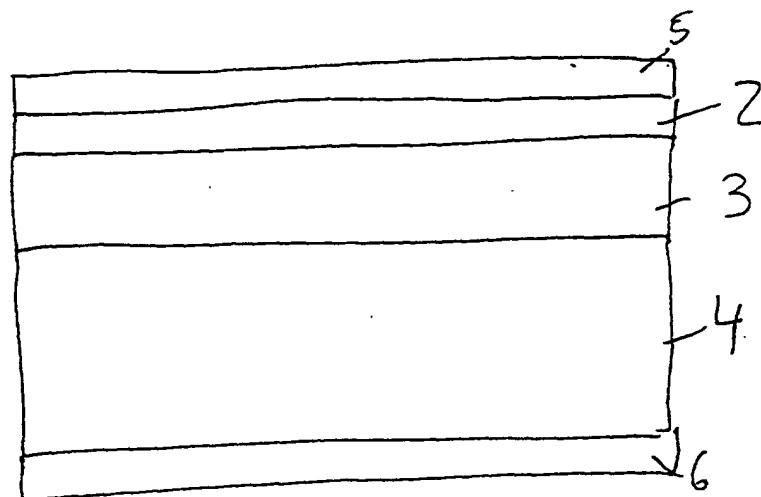
50

55

60

65

FIG. 1



# BEST AVAILABLE COPY

ZEICHNUNGEN SEITE 2

Nummer:

DE 199 54 970 A1

Int. Cl. 7:

B 32 B 15/08

Offenlegungstag:

7. Juni 2001

FIG. 2

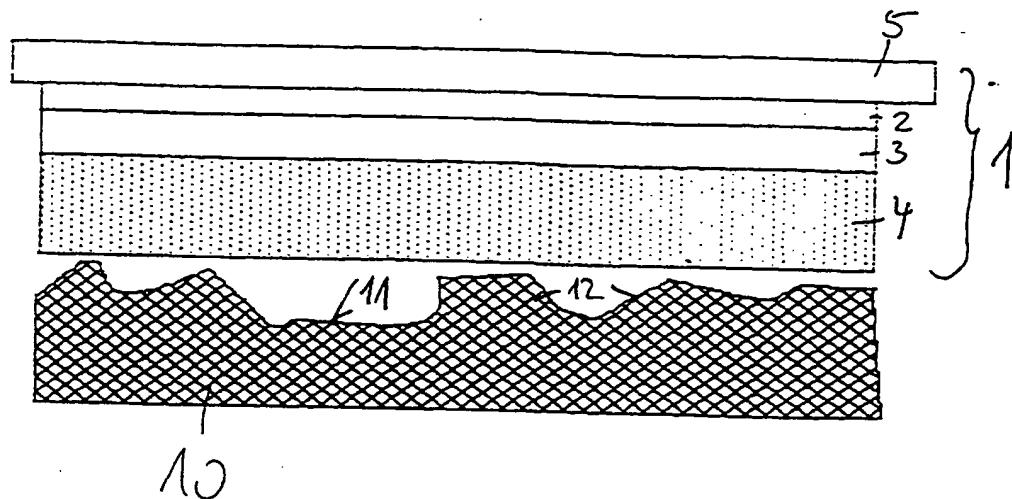


FIG. 3

